

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 38 16 807 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 16 807.3  
㉔ Anmeldetag: 13. 5. 88  
㉕ Offenlegungstag: 23. 11. 89

⑤1 Int. Cl. 4:  
C07D 271/10

C 07 D 285/12  
C 07 D 413/04  
C 07 D 417/04  
A 01 N 43/72  
A 01 N 43/76  
A 01 N 43/78  
A 01 N 43/36  
A 01 N 43/38  
// (C07D 271/10,  
227:04,263:32,277:22,  
307:79,333:54)  
(C07D 285/12,227:04,  
263:32,277:22,307:79,  
333:54)

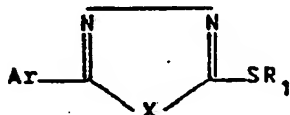
DE 38 16 807 A1

㉚ Anmelder:  
Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

㉚ Erfinder:  
Antrag auf Teilnichtnennung  
Hübl, Dieter, Dr.; Pieroh, Ernst-Albrecht,  
Dipl.-Gartenbauinspektor; Joppien, Hartmut, Dr.,  
1000 Berlin, DE

⑤4 2-Substituierte 1,3,4-Oxa(thia)diazole, ihre Herstellung und Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

Es werden neue 2-substituierte 1,3,4-Oxadiazol- bzw.  
1,3,4-thiadiazol-Derivate der allgemeinen Formel



worin Ar, R<sub>1</sub> und X die in der Beschreibung angegebene  
Bedeutung haben, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und  
ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel be-  
schrieben. Die neuen Verbindungen sind insbesondere als  
Nematizide geeignet.

DE 38 16 807 A1

## Beschreibung

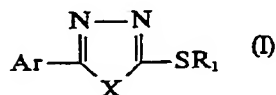
Die Erfindung betrifft neue 2-substituierte 1,3,4-Oxadiazol- bzw. 1,3,4-thiadiazol-Derivate, deren Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere gegen Nematoden.

Verbindungen ähnlicher Struktur mit nematizider Wirkung sind bereits bekannt, wie z. B. aus EP 02 17 747 und 02 63 066.

Die bekannten Verbindungen haben jedoch den Nachteil, daß sie entweder nicht ausreichend pflanzenverträglich oder aber nicht ausreichend wirksam sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verbindungen bereitzustellen, die insbesondere gegen Nematoden gut wirksam sind, ohne gleichzeitig pflanzenunverträglich zu sein.

Es wurde nun gefunden, daß 2-substituierte 1,3,4-Oxadiazol- bzw. 1,3,4-thiadiazol-Derivate der allgemeinen Formel I

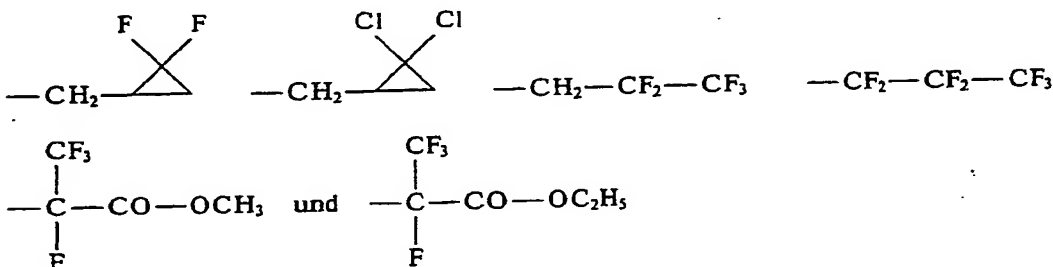


worin

Ar einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C<sub>1</sub>-4-Alkyl, C<sub>1</sub>-4-Alkylthio, Di-C<sub>1</sub>-4-alkylamino, Halogen-C<sub>1</sub>-4-alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-4-alkoxy, Halogen-C<sub>1</sub>-4-alkylthio, C<sub>3</sub>-6-Cycloalkyl, Halogen-C<sub>3</sub>-6-cycloalkyl, Nitro, Cyano, Amino, Phenyl, Halogenphenyl, Phenoxy, Phenylthio, Halogenphenylthio substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Benzofuryl-, Benzothienyl-, Chinoliny-, Isochinoliny-, Oxazolyl-, Thiazolyl- oder Pyrrolylrest,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und

R<sub>1</sub> die Reste -CF<sub>2</sub>Br, -CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>, -CHF-CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-CFCl<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Br, -CF<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>F,

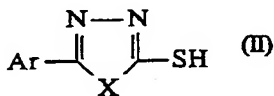


bedeuten,

eine überraschend gute nematizide Wirkung bei gleichzeitig guter Pflanzenverträglichkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen darüber hinaus aber auch eine gute Wirkung gegen beißende und saugende Insekten sowie gegen Insekteneier und gegen Milben.

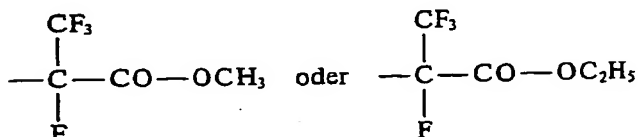
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I lassen sich nach an sich bekannten Methoden dadurch herstellen, daß man Verbindungen der Formel II



wobei X und Ar die in Formel I angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel Z-R<sub>1</sub>, wobei Z eine Fluchtgruppe wie z. B. Halogen, Mesylat und Tosylat ist und R<sub>1</sub> die in Formel I angegebene Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck in Gegenwart einer Base umsetzt.

Falls R<sub>1</sub> den Rest -CHF-CF<sub>3</sub> bedeutet, werden die Verbindungen der Formel II mit 2,2,3-Trifluor-3-trifluor-methyloxiran in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck umgesetzt, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer Base verläuft.

Falls R<sub>1</sub> die Reste



bedeuten, werden die Verbindungen der Formel II mit 2,2,3-Trifluor-3-trifluormethyloxiran, in Methanol bzw. Ethanol als Lösungsmittel und Reaktionspartner, bei Temperaturen von  $-70^{\circ}\text{C}$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  umgesetzt.

Als Basen können organische und anorganische Basen eingesetzt werden, wie z. B. tertiäre Amine wie Triethylamin und Tripropylamin, Alkali- und Erdalkalimetall-hydride, -hydroxide, -carbonate und -bicarbonate, aber auch Alkalialkoholate, wie z. B. Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geeignete Lösungsmittel sind z. B. Diethylether, Dioxan und Tetrahydrofuran, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Petrolether; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid; Ketone wie Aceton, Methylethylketon; Dimethylsulfoxid, Sulfolan sowie Wasser und Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Butanol und die Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Als Katalysator kommt z. B. 18-Krone-6, 15-Krone-5 oder ein Tetraalkylammoniumsalz, wie Tetra-n-butylammoniumbromid, infrage.

Die Reaktion wird in Abhängigkeit von den Reaktanden bei Temperaturen zwischen  $-70^{\circ}\text{C}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Auch in Abhängigkeit von den Reaktanden kann die Anwendung von Druck zweckmäßig sein. Der dann angewendete Druck liegt im Bereich zwischen 1 bis 25 bar. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 0,5 bis 48 Stunden. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Eis/Wasser gegossen, extrahiert und in an sich bekannter Weise aufgearbeitet. Die anfallenden Produkte lassen sich in üblicher Weise durch Umkristallisation, Vakuumdestillation oder Säulenchromatographie reinigen.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Verbindungen der Formel II sind teilweise bekannt oder lassen sich nach an sich bekannten Verfahren herstellen.

Die 2-Mercapto-1,3,4-oxadiazole der Formel II erhält man beispielsweise durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung des entsprechend substituierten Hydrazids in alkoholisch-wässriger Kaliumhydroxidlösung und Erhitzen des Reaktionsgemisches während einiger Stunden. Die 2-Mercapto-1,3,4-thiadiazole der Formel II erhält man beispielsweise durch Behandlung des entsprechend substituierten Kaliumdithiocarbazates mit konzentrierter Schwefelsäure bei  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $10^{\circ}\text{C}$ .

Aufgrund der nematiziden Wirksamkeit bei guter Pflanzenverträglichkeit können die erfindungsgemäßen Verbindungen mit Erfolg im Pflanzenschutz als Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft, im Wein-, Obst- und Gartenbau und in Forstkulturen eingesetzt werden.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden, die erfindungsgemäß bekämpft werden können, gehören beispielsweise die Wurzelgallen-Nematoden, wie *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne javanica*, die Zysten bildenden Nematoden, wie *Globodera rostochiensis*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera trifolii*, Stock- und Blattälchen, wie *Ditylenchus dipsaci*, *Ditylenchus destructor*, *Aphelenchoides ritzemabosi*, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus* sowie *Tylenchorhynchus dubius*, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Rotylenchus robustus*, *Heliocotylenchus multicinctus*, *Radopholus similis*, *Belonolaimus longicaudatus*, *Longidorus elongatus* und *Trichodorus primitivus*.

Aufgrund der insektiziden und akariziden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen bieten sie darüber hinaus Anwendungsmöglichkeiten sowohl in der Behandlung gegen Schädlinge in den verschiedensten Stadien der Kulturpflanzen als auch gegen Schädlinge an Mensch und Tier.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Aufwandmenge für die Bekämpfung von Nematoden pro Hektar beträgt etwa 0,03 kg bis etwa 10 kg, vorzugsweise etwa 0,3 kg bis etwa 6 kg.

Die Wirkstoffe oder deren Mischungen können in die üblichen Formulierungen überführt werden wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u. ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole wie Butanol, Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie Wasser.

Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

Als feste Trägerstoffe kommen infrage natürliche Gesteinsmehle wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate sowie als feste Trägerstoffe für Granulate gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorgani-

schen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Als Emulgatoren bzw. schaumerzeugende Mittel seien genannt nicht-ionogene und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate.

Als Dispergiermittel seien z. B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose genannt. Es können in den Formulierungen auch Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat.

Weiterhin können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisendioxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe wie Alizarin-, Azo-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink mitverwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Beispiele für Formulierungen sind:

#### I. Spritzpulver

10 Gewichtsteile der Verbindung gemäß Beispiel 1 werden mit 12 Gewichtsteilen Calciumsalz der Ligninsulfonsäure, 76 Gewichtsteilen Kaolin und 2 Gewichtsteilen Dialkyl-naphthalinsulfonat innig vermischt und vermahlen.

#### II. Stäubepulver

2,5 Gewichtsteile der Verbindung gemäß Beispiel 2 werden in 10 Teilen Methylenchlorid gelöst und auf eine Mischung von 25 Gewichtsteilen pulverförmige Kieselsäure und 71,5 Gewichtsteilen Talkum sowie 1 Gewichtsteil Sudanrot gegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand fein vermahlen.

#### III. Granulat

5 Gewichtsteile der Verbindung gemäß Beispiel 1 werden in 10 Teilen Methylenchlorid gelöst und auf 95 Gewichtsteile granuliertes Attapulgit der Korngröße 0,3—0,8 mm aufgesprüht und getrocknet.

#### Emulsionskonzentrat

20 Gewichtsteile der Verbindung gemäß Beispiel 4 werden in einer Mischung aus 75 Gewichtsteilen Isophoron und 5 Gewichtsteilen eines Gemisches aus 30 Teilen Phenylsulfonat-Calciumsalz, 30 Teilen Rhizinus-Polyglycolat mit 40 Mol% Ethylenoxid und 40 Teilen eines Copolymeren von Propylen- und Ethylenoxid gelöst. Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

#### Beispiel 1

##### 2-Bromdifluormethylthio-5-(4-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol

1,5 (0,05 mol) einer 80%igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl werden einmal mit 10 ml Toluol gewaschen und in 50 ml Dimethylformamid suspendiert. Bei einer Temperatur von 20—30°C wird eine Lösung von 10,0 g (0,047 mol) 5-(4-Chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-thiol in 50 ml Dimethylformamid zugetropft. Es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach werden 10,5 g (0,05 mol) Dibromdifluormethan eingetropft und das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 300 ml Eis/Wasser gegossen und dreimal mit 100 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/Essigester 4 : 1). Ausbeute: 4,30 g  $\approx$  26,8% der Theorie. Fp.: 73°C.

#### Beispiel 2

##### 2-(4-Chlorphenyl)-5-(1,2,2,2-tetrafluorethylthio)-1,3,4-oxadiazol

In einem Autoklaven werden 60 ml Dimethylformamid und 6,38 g (0,03 mol) 5-(4-Chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-thiol mit 0,3 g Kaliumhydroxid-Pulver verrührt. Man preßt 9,0 g (0,054 mol) 2,2,3-Trifluor-3-trifluormethylloxiran hinein und erwärmt die Reaktionsmischung während 24 h auf 60—90°C. Nach Abkühlung und Entspannung des Druckes gießt man die Lösung auf 300 ml Eis/Wasser und extrahiert 3mal mit 100 ml Essigester. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/Essigester 4 : 1). Ausbeute: 2,0 g  $\approx$  21,3% der Theorie. Fp.: 51°C.

## Beispiel 3

## 2-[5-(4-Chlorphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-ylthio]-2,3,3,3-tetrafluorpropionsäure-methylester

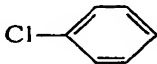
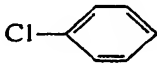
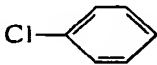
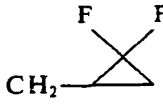
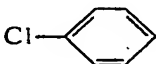
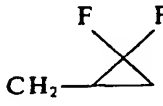
9,15 g (0,04 mol) 5-(4-Chlorphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-thiol werden in 100 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur 0,95 g (0,04 mol) Natrium zugegeben. Bei einer Temperatur von  $-50^{\circ}\text{C}$  wird 2,2,3-Trifluor-3-trifluormethyloxiran eingeleitet und 4,5 Stunden nachgerührt. Die Reaktionslösung wird auf 300 ml Eis/Wasser gegossen und dreimal mit 100 ml Essigester extrahiert. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/Essigester 4 : 1).  
Ausbeute: 2,8 g  $\approx$  18% der Theorie.  
Fp.:  $50^{\circ}\text{C}$ .

## Beispiel 4

## 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2,2,2-trifluorethylthio)-1,3,4-oxadiazol

6,38 g (0,03 mol) 5-(4-Chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-thiol werden in 30 ml Dimethylformamid gelöst und die Lösung mit 6,4 g (0,025 mol) 2,2,2-Trifluorethyltosylat und 3,7 g (0,033 mol) Kalium-tert.-butylat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei ca.  $100^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 250 ml Eis/Wasser gegossen und dreimal mit 100 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/Essigester 4 : 1).  
Ausbeute: 1,0 g  $\approx$  11,3% der Theorie.  
Fp.:  $90^{\circ}\text{C}$ .

In analoger Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt, wobei die Substituenten Ar, X und  $R_1$  die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben.

Beispiel Nr.	Ar	X	$R_1$	Fp. $^{\circ}\text{C}/n_D^{20}$
5		O	$\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{COOCH}_3$	28–30
6		S	$\text{CF}_3\text{Br}$	72
7		O		
8		S		

Die nachfolgenden Anwendungsbeispiele zeigen die biologische Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

## Anwendungsbeispiel A

Bekämpfung von Wurzelgallennematoden (*Meloidogyne incognita*)

10%ige pulverförmige Wirkstoffzubereitungen werden gleichmäßig mit Boden vermischt, der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Danach füllt man den so behandelten Boden in 0,5 Liter fassende Tonschalen, sät Gurkensamen ein und kultiviert bei einer Bodentemperatur von  $25-27^{\circ}\text{C}$  im Gewächshaus. Nach einer Kulturdauer von 25–28 Tagen werden die Gurkenwurzeln ausgewaschen, im Wasserbad auf Nematodenbefall (Wurzelgallen) untersucht und der Wirkungsgrad des Wirkstoffes im Vergleich zur verseuchten Kontrolle in % bestimmt. Wird der Nematodenbefall vollständig vermieden, wird der Wirkungsgrad als 100% festgesetzt.

Bei einer Dosis von 25 mg Wirkstoff je Liter Boden konnte ein Nematodenbefall durch *Meloidogyne incognita* durch die Verbindung gemäß Beispiel 1 vollständig (100%ig) vermieden werden.

## Anwendungsbeispiel B

Wirkung kurativer Blattbehandlung der Buschbohne (*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers.) gegen bewegliche

Stadien der Gemeinen Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae* Koch)

Im warmen Gewächshaus werden Sämlinge der Buschbohne bis zu vollständigen Entwicklung der Primärblätter angezogen und dann mit Blattstücken belegt, die von *Tetranychus urticae* befallen sind. Einen Tag später werden die Blattstücke entfernt und die Pflanzen mit einer 0,1% Wirkstoff enthaltenden wäßrigen Zubereitung tropfnaß gespritzt. Nach 7 Tagen bei 22–24°C wird der Anteil toter beweglicher Stadien von *Tetranychus* an den behandelten und an unbehandelten Pflanzen bestimmt. Daraus wird nach Abbott die Wirkung der Behandlung berechnet.

Die Verbindung gemäß Beispiel Nr. 1 hatte eine mehr als 80%ige Wirkung.

## Anwendungsbeispiel C

Wirkung kurativer Blattbehandlung der Buschbohne (*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers.) gegen Eier der Gemeinen Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae* Koch)

Im warmen Gewächshaus werden Sämlinge der Buschbohne bis zur vollständigen Entwicklung der Primärblätter angezogen und dann mit adulten Weibchen von *Tetranychus urticae* besetzt. Einen Tag später werden die Pflanzen mit den inzwischen abgelegten Eiern mit 0,1% Wirkstoff enthaltender wäßriger Zubereitung tropfnaß gespritzt. Nach 7 Tagen bei 22–24°C wird der Anteil abgestorbener Eier an behandelten und unbehandelten Pflanzen bestimmt.

Die Verbindung gemäß Beispiel 1 hatte eine mehr als 80%ige Wirkung.

## Anwendungsbeispiel D

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen die Braune Reiszikade (*Nilaparvata lugens* Stål)

Im warmen Gewächshaus werden Reissämlinge (etwa 15 je Topf) bis zur Ausbildung des dritten Blattes angezogen und dann mit einer 0,1% Wirkstoff enthaltenden wäßrigen Zubereitung tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen der Spritzbeläge wird über jeden Topf ein Klarsichtzylinder gestülpt. Auf jeden Topf werden dann etwa 30 Individuen der Braunen Reiszikade (*Nilaparvata lugens*) gebracht. Nach 2 Tagen Aufstellung bei 26°C im Gewächshaus wird der Anteil abgetöteter Zikaden festgestellt. Unter Bezug auf einige unbehandelte gebliebene Kontrolltöpfe wird daraus nach Abbott die Wirkung berechnet.

Die Verbindung gemäß Beispiel 1 hatte eine 80–100%ige Wirkung.

## Anwendungsbeispiel E

Abtötende Wirkung auf Eier/Larven des Maiswurzelwurmes (*Diabrotica undecimpunctata*)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden als wäßrige Emulsionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1% eingesetzt. Mit diesen Wirkstoffzubereitungen werden die Böden von Polystyrolpetrischalen sowie darin enthaltene Maiskeimlinge (1 Maiskeimling/Schale) und jeweils ca. 50 Eier des Maiswurzelwurmes (*Diabrotica undecimpunctata*) mit 4 mg Spritzbrühe/cm<sup>2</sup> dosiert gespritzt. Die verschlossenen Schalen werden bei 25°C unter Langtagbedingungen für 4 Tage aufgestellt. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung ist die Abtötung von Eiern oder der frisch schlüpfenden Larven bei Versuchsende.

Die Verbindung gemäß Beispiel 1 zeigte eine 80–100%ige Wirkung.

## Anwendungsbeispiel F

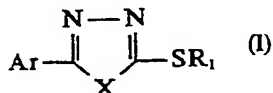
Ovizide Wirkung auf Eigelege des Ägyptischen Baumwollwurmes (*Spodoptera littoralis* Boisd.)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden als wäßrige Suspensionen oder Emulsionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1% eingesetzt. In diese Wirkstoffzubereitungen werden 1 Tag alte Eigelege, die von befruchteten Falterweibchen auf Filterpapier abgesetzt worden waren, bis zur völligen Benetzung getaucht und für 4 Tage im Labor unter Langtagbedingungen in geschlossenen Petrischalen deponiert. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung ist die prozentuale Schlupfverhinderung im Vergleich zu unbehandelten Eigelegen.

Die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 zeigte eine 80–100%ige Mortalitätswirkung.

## Patentansprüche

1.2-Substituierte 1,3,4-Oxadiazol- bzw. 1,3,4-thiadiazol-Derivate der allgemeinen Formel I



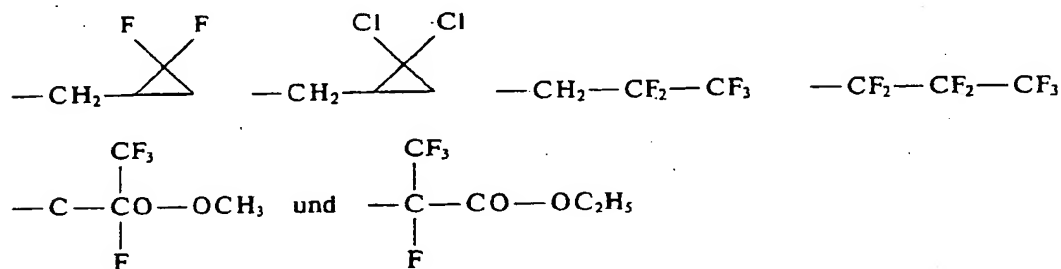
worin

Ar einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C<sub>1</sub>–4-Alkyl, C<sub>1</sub>–4-Al-

kylthio, Di-C<sub>1-4</sub>-alkylamino, Halogen-C<sub>1-4</sub>-alkyl, Halogen-C<sub>1-4</sub>-alkoxy, Halogen-C<sub>1-4</sub>-alkylthio, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl, Halogen-C<sub>3-6</sub>-cycloalkyl, Nitro, Cyano, Amino, Phenyl, Halogenphenyl, Phenoxy, Phenylthio, Halogenphenylthio substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Benzofuryl-, Benzothienyl-, Chinolinyl-, Isochinolinyl-, Oxazolyl-, Thiazolyl- oder Pyrrolylrest,

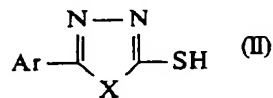
X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und

R<sub>1</sub> die Reste -CF<sub>2</sub>Br, -CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>, -CHF-CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-CFCl<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Br, -CF<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>F,



bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel II



wobei X und Ar die in Formel I angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel Z-R<sub>1</sub>, wobei Z eine Fluchtgruppe aus der Gruppe Halogen, Mesylat und Tosylat bedeutet, und R<sub>1</sub> die in Formel I angegebene Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck in Gegenwart einer Base umsetzt.

3. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel I zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Nematoden.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I.

5. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Anspruch 4 in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.

- Leerseite -